

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1059334A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105205.4

[31] Int. Cl.³

C07C 17/24

[43] 公开日 1992年3月11日

BEST AVAILABLE COPY

[22] 申请日 91.7.31

[30] 优先权

[32] P0.7.31 [33] US [31] 560,516

[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 L·E·曼拜

F·J·魏格特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 刘元金 齐曾度

C07C 19/08 C07C 19/02

说明书页数: 15

附图页数:

[54] 发明名称 增加组合物中多氟乙烷相对摩尔分数的催化平衡

[57] 摘要

本申请叙述了增加组合物中某一种选自 CF_3CHCl_2 , CF_3CHF_2 和 CF_3CHClF 化合物的摩尔分数(相对于上式中其他 2 个化合物的总摩尔分数而言)的方法,该方法包括在 $50^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的范围内使含有至少 1 个上述化合物的气态组合物与选自下述一组的催化剂接触充分的时间,以便使具有上式的 3 个化合物之间产生基本的平衡,催化剂系选自 3~6 价态的铬,如氧化物、卤化物或卤化的氧化物,以及至少一种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂。

<20>

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 增加组合物中所选择的通式为 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 的化合物（其中 x 为0~2的整数）的摩尔分数（相对于具有上式的其它2个化合物的总摩尔分数而言）的方法，该方法包括下述步骤：

(a) 提供含有至少1个上式化合物的气态组合物，条件是：(i) 如果所选择的化合物是 CF_3CHCl_2 或 CF_3CHF_2 ，那么该气态组合物含有 CF_3CHFCl ，并且相对于该气态组合物中其它2个化合物而言，在50℃时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量；(ii) 如果所选择的化合物是 CF_3CHFCl ，那么该气态组合物含有 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 两者，并且相对于该气态组合物中其它2个化合物而言，在500℃时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量；

(b) 使上述气态组合物与选自下述一组的催化剂接触充分的时间，以便使具有上式的3个化合物之间产生显著的转变，催化剂系选自3~6价态的铬，如氧化物、卤化物或卤化的氧化物，以及含有至少1种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂；

(c) 上述催化剂接触温度为约50℃~500℃时，在此期间相对于其他2个化合物而言所选择化合物的摩尔分数增加。

2. 权利要求1所述的方法，其中催化剂为 Cr_2O_3 。

3. 权利要求1所述的方法，其中催化剂为氧化铝载体上的 Cr_2O_3 。

4. 权利要求1所述的方法，其中催化剂为用 CCl_4 预处理的 Cr_2O_3 。

5. 权利要求1所述的方法，其中催化剂为碳载体上的 CrCl_3 。

6. 权利要求1所述的方法，其中催化剂为 Al_2O_3 载体上的 CoCl_2 。

7. 权利要求1所述的方法, 其中所选择的化合物为 CF_3CHFCl , 步骤(a)的气态组合物由进料 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 而得到。

8. 权利要求1所述的方法, 其中所选择的化合物为 CF_3CHCl_2 , 步骤(a)的气态组合物由进料 CF_3CHFCl 而得到。

9. 权利要求1所述的方法, 其中所选择的化合物为 CF_3CHF_2 , 步骤(a)的气态组合物由进料 CF_3CHFCl 而得到。

10. 权利要求1所述的方法, 其中应用上述催化剂于约 200°C ~ 400°C 进行互变。

11. 制备含氟的卤素取代的乙烷类化合物的方法中, 增加所选择的通式为 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 的化合物(其中X为0~2的整数)产量(相对于具有上式的其他2个化合物的总产量而言)的方法, 该方法包括下述步骤。

(a) 提供含有至少1个上式化合物的气态组合物, 条件是: (i) 如果所选择的化合物是 CF_3CHCl_2 或 CF_3CHF_2 , 那么该气态组合物含有 CF_3CHFCl , 并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言, 在 50°C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量, (ii) 如果所选择化合物是 CF_3CHFCl , 那么该气态组合物含有 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 两者, 并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言, 在 500°C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量;

(b) 使上述气态组合物与选自下述一组的催化剂接触充分的时间, 以便使具有上式的3个化合物之间产生显著的转变, 催化剂系选自3~6价态的铬, 如氧化物、卤化物或卤化的氧化物, 以及含有至少一种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂;

(c) 在上述催化剂接触温度为约 50°C ~ 500°C 时, 此时与其他

二个化合物相比所选择化合物的摩尔分数增加了；

(d) 从步骤(c) 互变的组合物中分离至少一部分所选择的化合物；

(e) 在上述分离后，将留下的至少一部分化合物与选自上述一组的氧化剂在 $50^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内接触充分的时间，以便通过显著的转变产生额外数量的上述所选择的化合物。

12. 权利要求11所述的方法，其中步骤(b) 的氧化剂为 Cr_2O_3 。

13. 权利要求11所述的方法，其中步骤(b) 的氧化剂为氧化铝载体上的 Cr_2O_3 。

14. 权利要求11所述的方法，其中步骤(b) 的氧化剂为用 CCl_4 预处理的 Cr_2O_3 。

15. 权利要求11所述的方法，其中步骤(b) 的氧化剂为碳载体上的 CrCl_3 。

16. 权利要求11所述的方法，其中步骤(b) 的氧化剂为 Al_2O_3 载体上的 CoCl_2 。

17. 权利要求11所述的方法，其中所选择的化合物为 CF_3CFHCl 。步骤(a) 的气态组合物由进料 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 而得到。

18. 权利要求11所述的方法，其中所选择的化合物为 CF_3CHCl_2 。步骤(a) 的气态组合物由进料 CF_3CFHCl 而得到。

19. 权利要求11所述的方法，其中所选择的化合物为 CF_3CHF_2 ，步骤(a) 的气态组合物由进料 CF_3CFHCl 而得到。

20. 权利要求11所述的方法，其中应用上述步骤(b) 的氧化剂，于约 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 进行转变。

说明书

增加组合物中多氟乙烷 相对摩尔分数的催化平衡

本发明是关于卤素取代的烃类的制备方法，尤其是关于应用平衡反应制备含有氟的卤素取代的烃类的方法。

近代人们对含有氟和氢的卤素取代的乙烷类化合物十分关注。这些物质中许多不仅可以用作发泡剂和致冷剂，而且还可以作为制备其他有用化合物的起始原料。

美国专利 4, 766, 260 公开了制备 1, 1, 1-三氟二氯乙烷（即 HCFC-123）和 1, 1, 1, 2-四氟氯乙烷（即 HCFC-124）改进的气相方法，该方法是在经选择的金属存在下，于高氟含量的氧化铝载体上，使合适的四氯乙烷与氟化氢反应，反应在受控制的条件下进行，因此五氟乙烷（即 HFC-125）产品减至最少。美国专利 4, 766, 260 公开了本发明过程中所形成的中间体如 $\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 CHClFCClF_2 、 $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$ 、 CClF=CCl_2 和 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 能够再循环到反应器中制备另外的 1, 1, 1-三氟二氯乙烷和 1, 1, 1, 2-四氟氯乙烷；并且当需要时可以将 1, 1, 1-三氟二氯乙烷再循环到反应器中制备另外的 1, 1, 1, 2-四氟氯乙烷。通常希望避免应用和产生不饱和的物质，因此需要能够选择性地得到含有氟和氢的卤素取代的饱和烃（如 HCFC-123, HCFC-124 和 HFC-125）的另外的技术。

含铬催化剂已经用于涉及卤素取代的乙烷类的歧化作用和其它反应。例如美国专利 4, 145, 368 公开了在固体催化剂 (如 Cr_2O_3) 存在下, 通过 1, 1, 1-三氟-2, 2, 2-三氯乙烷与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应, 制备 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷的方法。价态为 3~6 并且为单一的氧化物形式, 或者为氧化物与氟化物形式的含铬催化剂的应用已经公开。美国专利 3, 787, 331 公开了在歧化和异构化 $\text{CF}_3\text{CHCl}-\text{CFCl}_2$ 时含铬催化剂的应用: 美国专利 3, 651, 156 中列举了 $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ 在催化剂作用下的歧化作用, 所用催化剂是由氢氧化铬经氟化而制得的。

美国专利 4, 605, 798 公开了应用 3 个反应器制备三氟三氯乙烷类、二氟四氯乙烷类和一氟五氯乙烷类化合物的方法, 其中 1 个反应器用作氟化-歧化反应。上述反应器中应用的催化剂其中包括载体上的或无载体的氧化铬或氯化铬。

我们发现, 选自含有 3~6 价铬的氧化物、卤化物或卤化的氧化物, 以及至少含有 1 种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂在平衡 CF_3CFHCl 及其歧化作用的产物 CF_3CHCl_2 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 中是有效的, 并且发现歧化作用的平衡常数随温度变化, 范围为 $50^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$, 同时当温度升高时, CF_3CFHCl 的形成变得较有利。

本发明涉及应用气相反应使卤代烃 CF_3CFHCl ($\text{HCFC}-124$) 与卤代烃 CF_3CHCl_2 ($\text{HCFC}-123$) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ ($\text{HFC}-125$) 达到至少部分平衡。在该平衡中, 含有氢的碳上的卤素进行交换。涉及该转变的所有化合物正好含有 2 个碳和 1 个氢。

本发明提供了增加组合物中一种所选择的通式为 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 其中 x 为 0~2 的整数) 化合物的摩尔分数 (相对于具有该式的其它 2

个化合物的总摩尔分数而言)的方法,该方法包括以下步骤:(a)提供含有至少1个上述化合物的气态组合物,条件是(i)如果所选择的化合物是 CF_3CHCl_2 或 CF_3CHF_2 ,那么该气态组合物含有 CF_3CHFCl ,并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言,在 50°C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量,(ii)如果所选择的化合物是 CF_3CHCl ,那么该气态组合物含有 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 两者,并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言,在 500°C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量;(b)使上述气态组合物与选自下述的催化剂接触充分的时间,以便使具有上式的3个化合物之间产生显著的转变,催化剂系选自3~6价态的铬,如氧化物、卤化物或卤化的氧化物,以及含有至少1种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂;(c)上述催化剂接触温度为约 50°C ~ 500°C 范围时,在此期间相对于其他2个化合物而言所选择化合物的摩尔分数增加。

最好增加从步骤(c)转变的组合物中分离出至少一部分所选择化合物的步骤以及在该分离步骤之后,使至少一部分留下的化合物与选自上述一组催化剂在温度 50°C ~ 500°C 范围内接触充分的时间,以便通过显著的转变产生额外数量的上述所选择的化合物的步骤,所述方法最好被包括在制备卤素取代的乙烷类化合物的方法中,以便与具有上式的其他2个化合物相比使所选择的化合物的量增加。

本发明是关于应用经选择的催化剂使 CF_3CFHCl (HCFC-124)与 CF_3CHCl_2 (HCFC-123)和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ (HFC-125)互变的方法。本发明优选的催化剂包括3~6价铬的氧化物(如 Cr_2O_3)、卤化物(如 CrX_3 ,这里各个X系选自氟和氯)或卤化的氧化物(如用 CCl_3F 或 CCl_4 处理的 Cr_2O_3)。本发明的铬催化剂可以是有

载体的或无载体的。可以用于本发明互变的其他催化剂包括含有至少1种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂。

本发明提供了增加组合物中一种所选择的通式为 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ (其中X为0~2的整数)化合物的摩尔分数(相对于具有该式的其他2个化合物的总的摩尔分数而言)的方法。该方法包括:(a)提供含有至少1个上式化合物的气态组合物,条件是(i)如果所选择的化合物是 CF_3CHCl_2 或 CF_3CHF_2 ,那么该气态组合物含有 CF_3CHFCl ,并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言,在50℃时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量,(ii)如果所选择的化合物为 CF_3CHFCl ,那么该气态组合物含有 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 两者,并且相对于该气态组合物中其他2个化合物而言,在500℃时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量;(b)使上述气态组合物与选自下述的催化剂接触充分的时间,以便使具有上式的3个化合物之间产生显著的转变,催化剂系选自3~6价态的铬,如氧化物、卤化物或卤化的氧化物,以及含有至少1种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂;(c)上述催化剂接触的温度为约50℃~500℃范围时,在此期间相对于其他2个化合物而言所选择化合物的摩尔分数增加。

含有式 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 化合物的合适组合物可以作为含有所有3个化合物的产物(例如反应产物)。另外,可以提供HCFC-124,或者HCFC-123和HFC-125两者。很明显,即使如果开始提供了HCFC-124而没有HCFC-123和/或HFC-125,或者开始提供了HCFC-123和HFC-125两者而没有HCFC-124,那么即使是部分的平衡化将产生大量开始没有提供的化合物。因此,按照步骤(a),可以提供包括所有3个式 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 化合物的气态混合物,并且按照本

发明在合适的温度下HCFC-124、HCFC-123和HFC-125之间可以互变（即歧化作用或互成比例反应）。

本发明的铬催化剂可以作为单一成分或与载体（如氧化铝或碳）一起应用。本发明不含铬的催化剂（即含钴、铜、铁、锰、镍和/或铈的催化剂）应该用载体承载。载体上的催化剂（例如载体上的氧化铬）可通过预制载体的浸渍，共沉淀或共蒸发而制得。这种方法在本技术领域内是已知的。有关载体上的金属催化剂进一步的论述可参考美国专利4,766,260。

本发明较好的催化剂含有铬，如铬的氧化物、卤化物或卤化的氧化物。卤化的氧化铬意指包括铬、氧和卤素的物质，该卤素为氯或氟。卤素的含量可以在1%~约10%（二种卤素中任何一种）的范围内变化。该物质的其余部分可包括氧化铬。

以氟化的氧化铬（ Cr_2O_3 ）为基础的催化剂可以在反应前用可汽化的含氟化合物，例如HF， CCl_3F （CFC-11）， CClF_2 （CFC-12）或 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ （CFC-113）处理而制得。以氯化的氧化铬为基础的催化剂可以在反应前用可汽化的含氯化合物，例如 CCl_4 或 C_2Cl_6 处理而制得。表面卤化作用在高温（例如在约200℃~450℃）下进行，直到获得所需的氟化程度。处理可以方便地在用于平衡的反应器中完成。

合适的催化剂可以按下述的方法制备，例如：

将一定数量的氧化铬（ Cr_2O_3 ）进行干燥，直到所有水份基本上除去，例如于400℃干燥约2小时。然后将干燥的催化剂转移到所用的反应器中。使温度降低至大约200℃，将含CFC-12的 N_2 气流通入反应器。 N_2 气可逐步减少直至仅有CFC-12通入反应器。此

刻将温度提高到约 350℃，保持该温度以便使 Cr_2O_3 转变成所需的卤化物。如果应用的活化剂太多，生成的疏松 CrX_3 会不如表面处理过的氧化物那样活化。如果应用的活化剂太少，当实际操作开始时将发生进一步活化。

应用本发明的活化剂，使互变于 50℃~500℃，最好在约 200℃~400℃ 进行。根据选择的所需化合物不同，可以将 HCFC-124，HCFC-123 和 HFC-125 以任何比例组成的混合物作为原料加入平衡反应器内。如果需要制备 CF_3CHFCl ，那么最好从进料 CF_3CHCl_2 和 CF_3CHF_2 得到步骤 (a) 的气态组合物；如果需要制备 CF_3CHCl_2 和/或 CF_3CHF_2 ，那么最好从进料 CF_3CHFCl 得到步骤 (a) 的气态组合物。

根据所需要的转变程度，气相过程中接触的时间可以在较大的范围内变化，一般为 5~180 秒，最好为 60~90 秒。

卤代烃可以按原样输入，或者用惰性气体（如氮、氩或氦气）稀释后输入。

HCFC-124 和 HCFC-123 以及 HFC-125 的互变可以在任何合适的反应器（包括固定床和流化床反应器）中进行。该反应容器应该用抗卤化氢腐蚀作用的材料构成，例如镍合金 Hastelloy® 和镍合金 Inconel®。

本发明提供了在制备含氯的卤素取代的乙烷类化合物过程中增加一种所选择的通式为 $\text{CF}_3\text{CHF}_x\text{Cl}_{2-x}$ 化合物（其中 X 为 0~2 的整数）产量（相对于具有该式的其他 2 个化合物的总产量而言）的方法。较好的方法包括下述步骤：(a) 提供含有至少 1 个上述化合物的气态组合物，条件是 (i) 如果所选择的化合物是 CF_3CHCl_2 或 CF_3CHF_2 ，那么该气态组合物含有 CF_3CHFCl ，并且相对于该气态组合物中其他 2 个化合物而言，

在 50 °C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量, (ii) 如果所选择的化合物是 CF_3CHFCl , 那么该气态组合物含有 CF_3CHF_2 和 CF_3CHCl_2 两者, 并且相对于该气态组合物中其他 2 个化合物而言, 在 500 °C 时所选择化合物的摩尔分数小于它的平衡量; (b) 使上述气态组合物与选自下述一组的催化剂接触充分的时间, 以便使具有上式的 3 个化合物之间提供显著的转变, 催化剂系选自 3 ~ 6 价态的铬, 如氧化物、卤化物或卤化的氧化物, 以及含有至少 1 种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂; (c) 上述催化剂接触温度为约 50 °C ~ 500 °C 时, 在此期间相对于其他 2 个化合物而言, 该种所选择化合物的摩尔分数增加; (d) 从步骤 (c) 转变的组合物中分离至少一部分所选择的化合物; (e) 在上述分离后, 将留下的至少一部分化合物与选自下述一组的催化剂在约 50 °C ~ 500 °C 温度范围内接触充分的时间, 以便通过显著的转变产生额外数量的上述所选择的化合物, 催化剂系选自 3 ~ 6 价态的铬, 如氧化物、卤化物或卤化的氧化物, 以及含有至少 1 种选自钴、铜、铁、锰、镍和锌金属的载体催化剂。

压力不是关键性的。大气压和超大气压是最方便的, 因此是优先选用的。

由步骤 (d) 提供的所选择化合物的分离可以按常规方法 (例如分馏) 完成。步骤 (e) 的催化剂接触可以在独立的接触单元中完成, 或者如果合适的话, 可以在分离之后, 将留下的化合物再循环到催化剂接触步骤 (b) 和 (c) 来完成。

按照本发明, 可以应用 $\text{HFC}-125$ 和 $\text{HCFC}-123$ 以便提供 $\text{HCFC}-124$, 它是生产致冷剂 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 重要的试剂。本发明使得在用氢氟化的方法生产 $\text{HCFC}-124$ 的工业化方法中得到的 $\text{HCFC}-$

1 2 5 与中间体 HCFC-1 2 3 一起再循环使用, 以便增加 HCFC-1 2 4 的产量。互变还可以由 HCFC-1 2 4 而得到 H F C-1 2 5, 并且不需要抗 H F 腐蚀的设备。本发明的碳氟类产物可以用作致冷剂。

从以下非限制性的实例可以进一步明白本发明的实际应用。

实例

在以下实例 1 ~ 6 的叙述中, 所有成分和百分数均以重量计, 所有温度均为摄氏度。所有产品组合物是以气相色谱分析的相对峰面积为基础, 并且相对响应值是未经校正的。

实例 1 ~ 6 中平衡化的一般方法

将温度调节到指示值, 随后开始送入卤代烃流。调节所有的流量使达到实例中指示的加料速度和接触时间。反应器流出物用 Varian-6000 气相色谱仪机内在线取样分析。柱为长 1 0 英尺 × 内径 0 . 1 2 5 英寸, 柱内装有在惰性载体上涂有全氟化聚醚的 Krytox[®], 氮气流速为 2 0 ~ 3.5 立方厘米/分。气相色谱条件为 7 0 °C 6 . 5 分, 随后以 3 5 °C/分的速度使温度程序升至 1 8 0 °C。应用火焰电离检测器以显示出相对峰面积。

实施例 1

本实例应用 Cr_2O_3 催化剂使 HCFC-1 2 4 发生歧化作用。各种温度下的结果见表 1。

催化剂: 5 克 Cr_2O_3 , 未经预处理。

进料: HCFC-1 2 4 (5 毫升/分)

表 1

温度	K(app)*
开始	0.0
120°C	3.2×10^3
140°C	3.1×10^2
175°C	19
218°C	4.5
238°C	1.1
256°C	1.0
258°C	0.71
277°C	0.30
307°C	0.28

$$*K(app) = \frac{(\text{HFC-125的相对峰面积}) \times (\text{HCFC-123的相对峰面积})}{(\text{HCFC-124的相对峰面积})^2}$$

从上述结果很明显地看出，在较低的温度下有利于HFC-125和HCFC-123的形成。

实施例 2

本实例表明了互成比例反应，因此由HCFC-123和HFC-125生成HCFC-124。结果见表2。

催化剂：10克Cr₂O₃，未经预处理。

流量：液体HCFC-123为毫升/小时，气体HFC-125为~5立方厘米/分。

表 2

温度	F125 ⁽¹⁾	F124a ^(m)	F124 ⁽ⁿ⁾	F123a ^(p)	F123 ^(q)
277°C	71.5	0.29	41.4	1.9	266

(1) F125 = CF_3CHF_2 (HFC-125)

(m) F124a = $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$ (HCFC-124a)

(n) F124 = CF_3CHClF (HCFC-124)

(p) F123a = $\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-123a)

(q) F123 = CF_3CHCl_2 (HCFC-123)

显然, HCFC-123 和 HFC-125 已基本上转变为 HCFC-124。

实例 3

本实例表明了在各种温度下用载体上的 Cr_2O_3 催化剂进行的歧化作用。结果见表 3。

催化剂: 4 克 7.5% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

活化: 用 CCl_4 以毫升/小时的速度于 300°C 处理 15 分钟

进料: HCFC-124 (带有 0.4% HCFC-124a) 以 1.0 毫升/分的速度加入

表 3

温度	F125	F124a	F124	F123
50°C	0.13	0.03	45	5
76°C	1.10	0.03	39	11
160°C	5.8	---	12	32

实例 4

本实例表明在各种温度下用载体上的 Cr_2O_3 催化剂进行的歧化作用。结果见表 4。

催化剂：7.3克 19% Cr_2O_3 / Al_2O_3

活化：用 $\text{CFC}-12$ 以 2.5 毫升/分的速度于 300°C 处理 30 分钟。

进料： $\text{HCFC}-124$, 5 毫升/分

表 4

温度	<u>F124a</u>	<u>F124</u>	<u>F125</u>	<u>F123a</u>	<u>F123</u>
187°C	0.18	28	4.3	0.07	8.3
191°C	0.21	34	2.1	<.01	5.4
294°C	0.30	27	3.8	0.03	8.1
346°C	0.36	22	1.5	0.05	7.5

从实例 3 和 4 很明显地看出，在载体上的 Cr_2O_3 催化剂存在下 $\text{HCFC}-124$ 转变成 $\text{HFC}-125$ 和 $\text{HCFC}-123$ 。

实例 5

本实例表明互成比例反应，藉此由 $\text{HCFC}-123$ 和含 $\text{HFC}-125$ 的混合物制备 $\text{HCFC}-124$ 。结果见表 5。

催化剂：10 克 Cr_2O_3 （预处理：用 CCl_4 以 6 毫升/小时的速度于 385°C 处理 30 分钟）。

流量：液体，1 毫升/小时；气体，1.5 立方厘米/分。

表 5

温度	F116 ^(a)	F125	F115 ^(r)	F124	F114a ^(s)	F123
开始， 气体， 开始， 液体，	3.4	11.5	78	无	7.3	无 100
297°C	2.8	17.4	140	5.0	1.1	8.7
355°C	2.4	12.8	120	5.6	0.9	11.4
400°C	2.2	11.4	120	5.1	1.0	9.7
450°C	2.3	12.5	120	4.5	3.9	8.2

(a) F116 = CF_3CF_3 (FC-116)

(r) F115 = CF_3CClF_2 (CFC-115)

(s) F114a = $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-114a)

显然，在各种其他的卤素取代烃存在下，可以完成本发明的互变作用。

实例 6

本实例表明温度对平衡的影响。低温有利于歧化作用。高温有利于互成比例反应。各种温度下的结果见表 6。

催化剂：30 克 Cr_2O_3

活化：于 350 ~ 375°C，用 CF_4 : C_2F_6 = 2，以 ~ 20 毫升/分的速度进行处理。

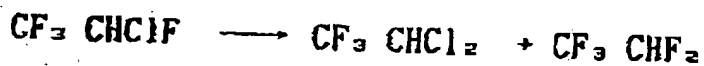
进料：F124 ~ 5 毫升/分

表 6

温度	F125	F115	F124a	F124	F133a	F114a	F123	K(app)
200°C	88	7	0.3	33	24	4.5	128	10.0
249°C	52	36	0.4	19.6	64	4.3	56	7.6
298°C	18	48	0.4	9.6	30	3.9	24	4.7
347°C	13	41	0.9	7.5	12.5	5.5	15.4	3.6
400°C	9	32	0.8	4.8	3.4	3.9	8.3	3.2

显然，在本实例比较大量的催化剂存在下，除本发明的互变产品外，还可以产生各种其他的副产品，尤其是高温下。

实例 7



0.5 英寸内径 × 12 英寸长的铬镍铁合金 Inconel® 管装有 23.1 克 (30 毫升) 29% CrCl₃ / 碳。将该反应器逐步加热至 400 °C，同时氮气以 50 毫升/分的流速通过反应器以除去微量水份。然后温度降至 350 °C，并使氮/HCFC-124 (摩尔比为 6/1) 通过催化剂，接触时间为 30 秒。反应器的流出物用 Hewlett Packard HP 5890 气相色谱仪分析，柱：长 20 英尺，直径 0.125 英寸，柱内装有惰性载体上涂有全氟化聚醚的 Krytox®，氮气流速为 35 立方厘米/分。气相色谱条件为 70 °C，3 分钟，随后以 6 °C/分钟速度使温度程序升至 180 °C。反应结果见表 7。

表 7

<u>F125</u>	<u>F124</u>	<u>F114a^(c)</u>	<u>F123</u>	<u>PCE^(u)</u>	<u>其他</u>
32.4%	19.6%	4.7%	34.5%	3.2%	5.6%

(c) F114a = $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-114a)

(u) PCE = $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$

很显然，在载体上的 CrCl_3 催化剂存在下 HCFC-124 转变成 HFC-125 和 HCFC-123。

实例 8

HCFC-124 歧化作用

0.5 英寸内径 × 12 英寸长的铬镍铁合金 Inconel[®] 管装有 2% $\text{CrCl}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (20.4 克, 30 毫升)。将该反应器逐步加热至 176°C，同时氮气以 50 毫升/分钟的流速通过反应器以除去微量水份。在反应器温度为 176°C 下继续通入 H_2 / HF 气流 4 小时。然后停止通入 HF 气流，仅使 N_2 气流于 176°C 通过催化剂过夜。第 2 天再次通入 HF 气流。10 分钟后 HF 气流增至 75 立方厘米/分钟，并使 N_2 气流降至 25 立方厘米/分钟。在较高的 HF 流速下再使反应器温度升至 263°C，并在这些条件下保持 1.3 小时，随后按下述方式加热：281°C / 13 分钟；313°C / 22 分钟；352°C / 15 分钟，最后 399°C，15 分钟。然后停止通入 HF 气流，并使反应器温度降至反应温度。除了于 350°C 接触时间为 30 秒的实验外，HCFC-124 通过活化的催化剂，接触时间为 60 秒，其实验结果见表 8。反应器的流出物用 Hewlett Packard HP 5890 气相色谱仪分析，柱：长 20 英尺，直径 0.125 英寸，柱内装有在惰性载体上涂有全氟化聚

醒的Krytox[®]，氮气流速为35立方厘米/分钟。气相色谱条件为70℃3分钟，随后以6℃/分钟的速度使温度程序升至180℃。反应结果见表8。

表 8

温度	N ₂ /F-124	%F125	%F124	%F123	%其他
开始	1/1	0.2	99	0.1	0.2
125°C	0/1	2	96	2	0.7
150°C	0/1	4	91	4	0.4
250°C	0/1	24	51	24	0.6
350°C	1/1	38	30	22	10*

*其他类中包括以下试验结果：0.6%CF₃CClF₂，3%CCl₂=CClF，1.6%CClF₂CCl₃和3.6%CCl₂=CCl₂。

很明显，在载体上的CoCl₂催化剂存在下，HCFC-124转变成HFC-125和HCFC-123。

本发明具体的实施例包括在实例中。熟悉本技术领域的人员可以从本发明公开的说明书或实验操作中很清楚地了解本发明其他的实施例。在不离开本发明新原理的精神和范围的情况下，进行修正和变化是可以理解的。此外，本发明不限制在这里详细叙述的特定配方和实例的范围内，但它包括权利要求书范围内所述的修正形式。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.